

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-009254

(43)Date of publication of application : 19.01.1993

(51)Int.Cl.

C08G 18/34

C08G 18/32

C08G 18/38

C08G 18/76

(21)Application number : 03-189127

(71)Applicant : NITTO DENKO CORP

(22)Date of filing : 02.07.1991

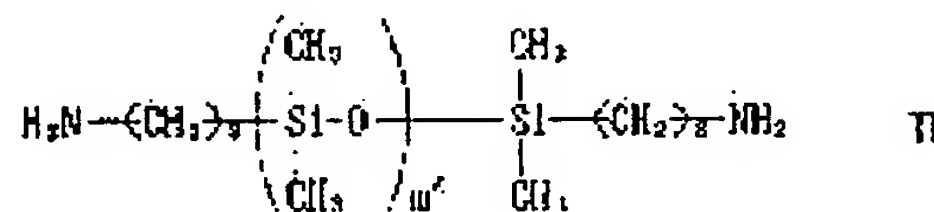
(72)Inventor : HAMABUCHI KAZUFUMI  
ODA SHINICHI

## (54) PRODUCTION OF POLYAMIDEIMIDESILOXANE POLYMER

### (57)Abstract:

PURPOSE: To produce the title polymer excellent in moisture resistance, heat resistance, adhesive properties, etc., in a short time by polycondensing an arom. tricarboxylic acid, an arom. diisocyanate, and a diaminosiloxane.

CONSTITUTION: The title polymer is prepd. by polycondensing an arom. tricarboxylic acid (e.g. trimellitic acid) or its reactive deriv. (e.g. trimellitic anhydride monochloride), an arom. diisocyanate of formula I (wherein X is -O-, -CH<sub>2</sub>-, or -SO<sub>2</sub>) (e.g. 4,4'-diphenylmethane diisocyanate), and a diaminosiloxane (e.g. a compd. of formula II). The reaction is carried out in two steps: the first step comprises reacting the diisocyanate with the diaminosiloxane in an inert polar org. solvent, and the second step comprises adding the acid or its deriv. to the reaction system to effect a reaction. Thus, the polymer is produced in a short time at a relatively low temp.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-9254

(43) 公開日 平成5年(1993)1月19日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G	18/34	NDU	8620-4 J	
	18/32	NDT	8620-4 J	
	18/38	NDQ	8620-4 J	
	18/76	NFH	8620-4 J	

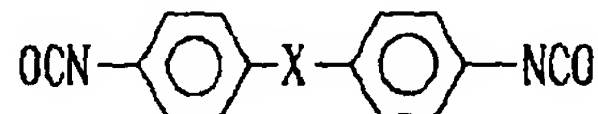
審査請求 未請求 請求項の数1(全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平3-189127	(71) 出願人	000003964 日東電工株式会社 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
(22) 出願日	平成3年(1991)7月2日	(72) 発明者	濱淵 一文 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内
		(72) 発明者	小田 慎一 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 西藤 征彦

(54) 【発明の名称】 ポリアミドイミドシロキサン重合体の製法

(57) 【要約】

【目的】 耐湿性および耐熱性に優れ、しかもガラス板、シリコンウエハー、金属等に対する接着性に優れたポリアミドイミドシロキサン重合体を低温かつ短時間で作製することを目的とする。



【構成】 芳香族トリカルボン酸およびその反応性酸誘導体の少なくとも一方と、下記の一般式(1)で表される芳香族ジイソシアネートと、ジアミノシロキサンを重縮合させる。

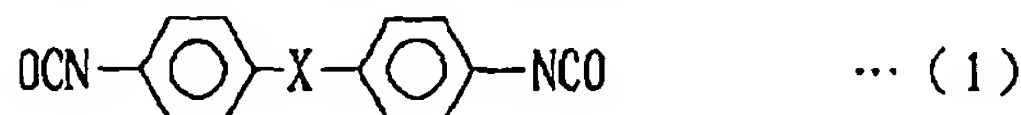
【化1】

… (1)

〔上記式(1)において、Xは-O-, -CH<sub>2</sub>-または-SO<sub>2</sub>-である。〕

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 芳香族トリカルボン酸およびその反応性酸誘導体の少なくとも一方と、下記の一般式(1)で表される芳香族ジイソシアネートと、ジアミノシロキサン\*



〔上記式(1)において、Xは-O-、-CH<sub>2</sub>-または-SO<sub>2</sub>-である。〕

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

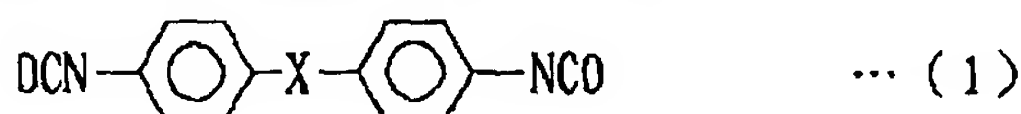
【産業上の利用分野】この発明は、半導体素子の層間絶縁膜や保護膜等に用いられるポリアミドイミドシロキサン重合体の製法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来から、半導体素子の層間絶縁膜として、耐湿性および耐熱性に優れたポリイミド樹脂あるいはイミドシロキサン共重合体が用いられている。しかし、近年、上記ポリイミド樹脂は原材料が高価であるということから、徐々に原材料の安価なポリアミドイミド系の耐熱ポリマーが実用化されつつある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記ポリアミドイミド重合体は、例えば基板との接着性が悪く、特にガラス、シリコンウエハー等との接着性に劣り、これらを改良するために、ある種のカップリング剤※



〔上記式(1)において、Xは-O-、-CH<sub>2</sub>-または-SO<sub>2</sub>-である。〕

【0007】

【作用】すなわち、本発明者らは、耐湿性および耐熱性はもちろん、ガラス、シリコンウエハー等との密着性に優れた重合体を得るために一連の研究を重ねた。その結果、芳香族トリカルボン酸およびその反応性酸誘導体の双方または片方と、特殊な芳香族ジイソシアネートと、ジアミノシロキサンとを重縮合させると、低温かつ短時間で上記特性を有する重合体が見出され、この発明に到達した。

【0008】つぎに、この発明を詳しく説明する。

【0009】この発明のポリアミドイミドシロキサン重合体の製法には、芳香族トリカルボン酸およびその反応性酸誘導体の双方または片方と、特殊な芳香族ジイソシアネートと、ジアミノシロキサンとが用いられる。

【0010】上記芳香族トリカルボン酸は、芳香核に3個のカルボキシル基が結合され、かつ上記3個のカルボキシル基のうち2個は隣接炭素に結合しているものである。もちろん、この芳香族環はヘテロ環の導入されたものでもよく、また芳香族環同士がアルキレン、酸素、カ

\*を重縮合させることを特徴とするポリアミドイミドシロキサン重合体の製法。

【化1】

10※等が添加され用いられているが、その効果は不十分である。

【0004】この発明は、このような事情に鑑みなされたもので、耐湿性および耐熱性に優れ、しかもガラス板、シリコンウエハー、金属等に対する密着性に優れたポリアミドイミドシロキサン重合体を低温かつ短時間で作製する製法をその目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するため、この発明のポリアミドイミドシロキサン重合体の製法は、芳香族トリカルボン酸およびその反応性酸誘導体の少なくとも一方と、下記の一般式(1)で表される芳香族ジイソシアネートと、ジアミノシロキサンを重縮合させるという構成をとる。

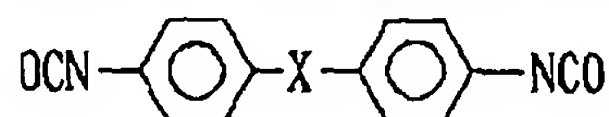
【0006】

【化2】

40ルボニル基等と結合されていてもよい。さらに、芳香環に、例えばアルコキシ、アリルオキシ、アルキルアミノハロゲン等の縮合反応に関与しない置換基が導入されていてもよい。具体的には、トリメリット酸、3, 3, 4'-ベンゾフエノントリカルボン酸、2, 3, 6-ピリジントリカルボン酸、3, 4, 4'-ベンツアニリドトリカルボン酸、1, 4, 5-ナフタリントリカルボン酸、2'-メトキシ-3, 4, 4'-ジフエニルエーテルトリカルボン酸、2'-クロロベンツアニリド-3, 4, 4'-トリカルボン酸等があげられ、単独でもしくは併せて用いられる。また、上記芳香族トリカルボン酸の反応性酸誘導体としては、上記芳香族トリカルボン酸の酸無水物、ハライド、エステル、アミド、アンモニウム塩等があげられる。例えば、トリメリット酸無水物、トリメリット酸無水物モノクロライド、1, 4-ジカルボキシ-3-N, N-ジメチルカルバモイルベンゼン、1, 4-ジカルボメトキシ-3-カルボキシベンゼン、1, 4-ジカルボキシ-3-カルボフエノキシベンゼン、2, 6-ジカルボキシ-3-カルボメトキシピリジ

3

ン、1, 6-ジカルボキシ-5-カルバモイルナフタリン、上記芳香族トリカルボン酸類とアンモニア、ジメチルアミン、トリエチルアミン等からなるアンモニウム塩類等があげられる。これらは単独で併せて用いられる。そして、これらのなかでは、トリメリット酸無水物、トリメリット酸無水物モノクロライドが代表的である。そして、上記芳香族トリカルボン酸およびその反応性酸誘導体の使用量は、後記の芳香族ジイソシアネートに対して60～120モル%に設定するのが好ましく、特に好ましくは65～110モル%である。すなわち、60モル%未満では1分子当たりのイミド基の数が少なくなる\*

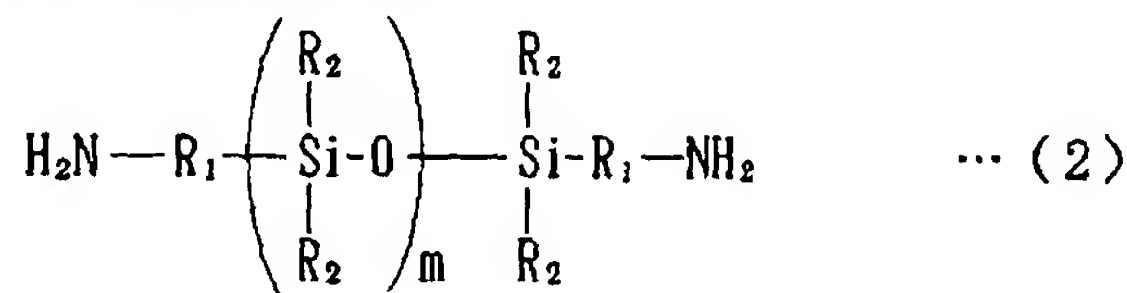


〔上記式(1)において、Xは-O-、-CH<sub>2</sub>-または-SO<sub>2</sub>-である。〕

【0013】上記ジアミノシロキサンとしては、例えば下記的一般式(2)で表される化合物等があげられる。 ※

※【0014】

【化4】



【0015】〔上記式(2)において、R<sub>1</sub>は二価の炭化水素基で、R<sub>2</sub>は一価の炭化水素基であり、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は互いに同じでも異なつていてもよい。また、mは1以上の整数である。〕

【0016】上記一般式(2)において、R<sub>1</sub>は、好ましくは炭素数1～5のアルキレン基、フェニル基またはアルキル置換フェニレン基であり、R<sub>2</sub>は、好ましくは炭素数1～5のアルキル基、アルコキシ基、フェニル基またはアルキル置換フェニル基である。また、一般式

\*ため耐熱性が極端に低下し、逆に120モル%では重合反応がスムーズに進行せず高分子量化が難しくなり硬化物の耐熱性が低下する傾向がみられるからである。

【0011】上記特殊な芳香族ジイソシアネートは、下記的一般式(1)で表されるものであり、これを用いるのがこの発明の最大の特徴である。すなわち、この芳香族ジイソシアネートを用いることにより、芳香族ジイソシアネートとジアミノシロキサンの反応を低温条件下で、かつ素早く反応させることが可能となる。

【0012】

【化3】

…(1)

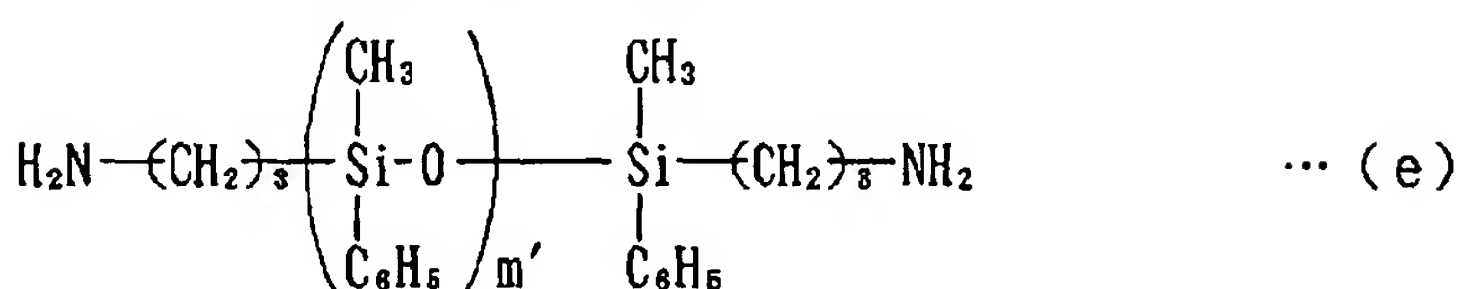
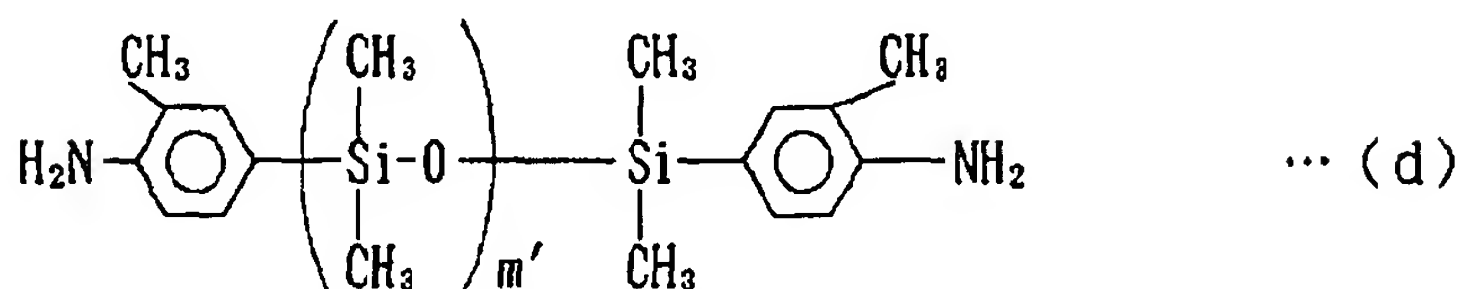
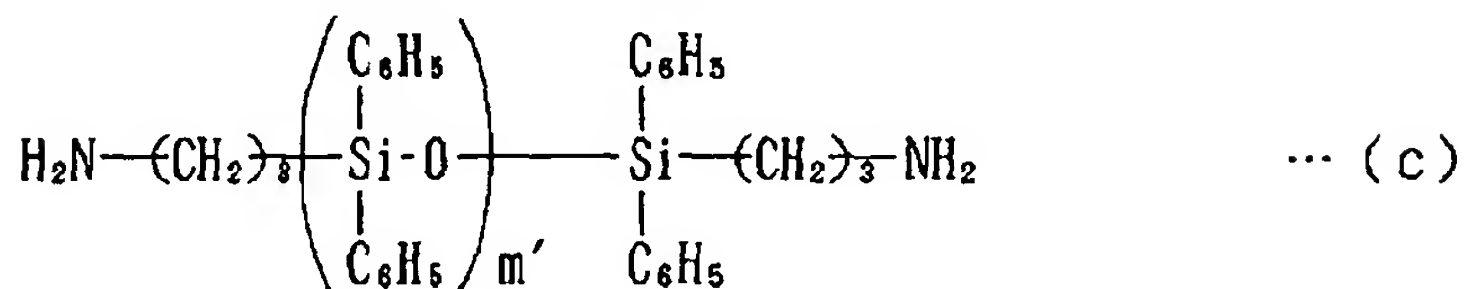
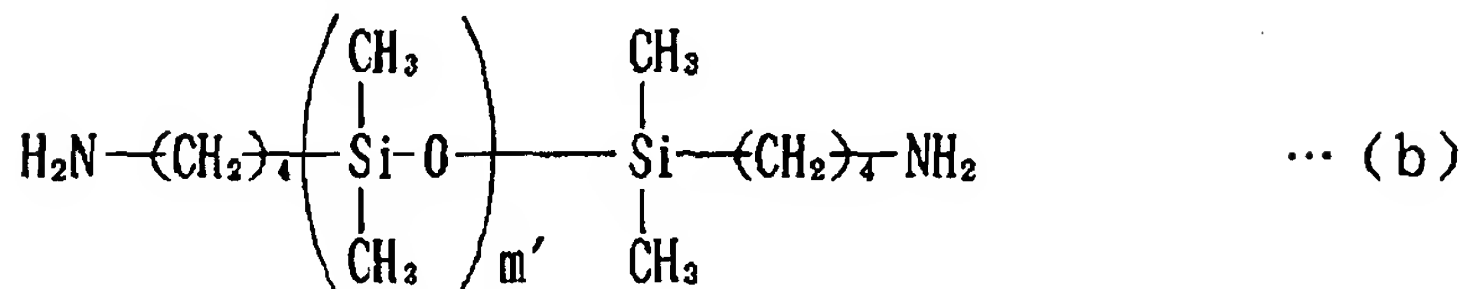
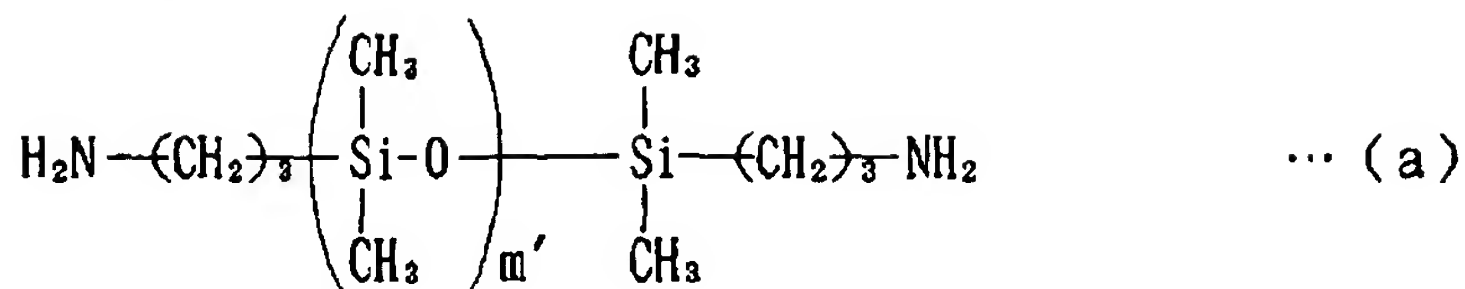
(2)において、繰返し数mは100以下が特に好ましい。すなわち、繰返し数mが大き過ぎると得られるポリアミドイミドシロキサン重合体中のアミド結合およびイミド結合の比率が低下し耐熱性に劣る傾向がみられるからである。具体的には、下記の化学式(a)～(e)で表されるもの等があげられる。

【0017】

【化5】

5

6



【0018】ただし、上記化学式(a)～(e)において、繰返し数 $m'$ は1～100である。これらジアミノシロキサンは単独で併せて用いられる。上記ジアミノシロキサンの使用量は、前記芳香族ジイソシアネートに対して0.1～50モル%に設定するのが好ましく、特に好ましくは0.1～30モル%である。さらに、接着性、耐熱性、透明性および生成化合物の適正な分子量という観点から、0.2～20モル%の範囲に設定するのが最も好ましい。すなわち、ジアミノシロキサンの使用量が50モル%を超えると得られるポリアミドイミドシロキサン重合体の分子量および耐熱性が低下し、逆に0.1モル%未満では接着性の向上効果が得られなくなる傾向がみられるからである。

【0019】この発明のポリアミドイミドシロキサン重合体の製法は、例えばつぎのようにして行われる。すなわち、まず上記芳香族ジイソシアネートとジアミノシロキサンを、非反応性極性有機溶媒中で温度10～160℃、好ましくは20～80℃で充分反応させる。ついで、これに芳香族トリカルボン酸およびその反応性酸誘導体の少なくとも一方を添加して100～300℃、好ましくは120～160℃で残存芳香族ジイソシアネートと反応させる。このような2段階の反応工程を経由させることによりポリアミドイミドシロキサン重合体を得られる。

【0020】上記非反応性極性有機溶媒としては、N-

30

メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-メチルカプロラクタム、クレゾール、キシレノール、クロロフェノール、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ニトロベンゼン等があげられる。特に、N-メチル-2-ピロリドンを用いるのが好ましい。

【0021】上記製法において、第1の反応工程である芳香族ジイソシアネートとジアミノシロキサンとの反応では、低温下で、しかも反応時間を短縮することができる。

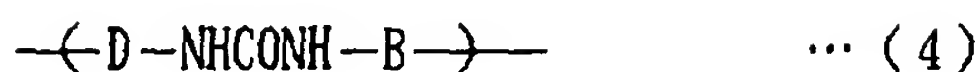
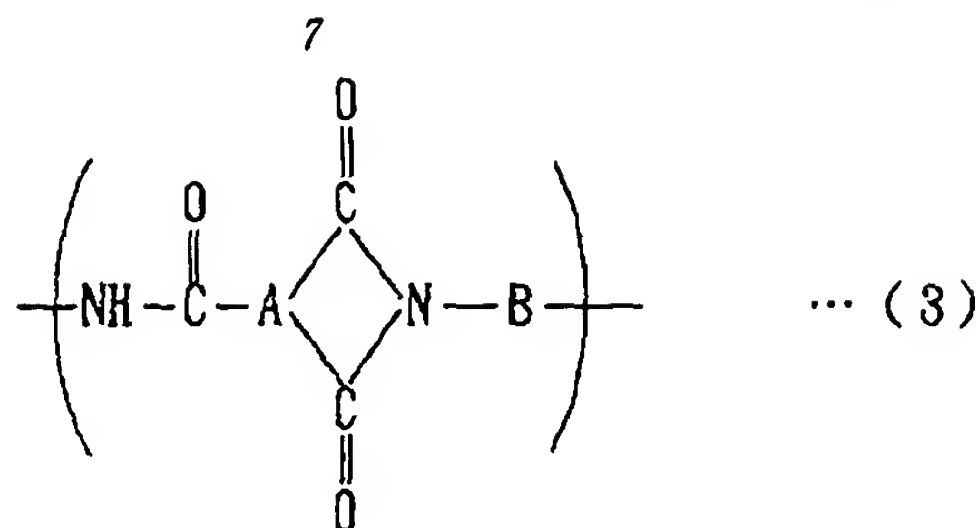
【0022】このようにして得られるポリアミドイミドシロキサン重合体としては、分子量(ポリスチレン換算)  $M_w = 10^4 \sim 5 \times 10^5$  の範囲のものが好ましい。すなわち、分子量 $M_w$ が $10^4$ 未満では耐熱性、機械的強度が低下し、分子量 $M_w$ が $5 \times 10^5$ を超えると上記極性有機溶媒に対する溶解性が低下して、溶液粘度が極端に上昇し取り扱いが困難になる傾向がみられるからである。

【0023】この発明により得られるポリアミドイミドシロキサン重合体は、下記の一般式(3)および(4)で表される繰返し単位が結合した構造となつていものと考えられる。上記2つの繰返し単位の結合態様は、ブロック状、交互状、ランダム状である。

【0024】

【化6】





〔上記式(3)および(4)において、Aは芳香族テトラカルボン酸残基、Bは芳香族ジイソシアネート残基、Dはジアミノシロキサン残基である。〕

【0025】このようにして得られるポリアミドイミドシロキサン重合体は、耐熱性、溶解性、ガラス板、シリコンウエハー等の基板との接着性に優れているため、上記特性を必要とする様々な分野に好適に用いられる。例えば、半導体装置の層間絶縁層形成材料、表面保護皮膜形成材料等があげられる。

【0026】

【発明の効果】以上のように、この発明のポリアミドイミドシロキサン重合体の製法は、芳香族トリカルボン酸およびその反応性酸誘導体の少なくとも一方と、下記的一般式(1)で表される芳香族ジイソシアネートと、ジアミノシロキサンを重縮合させて作製するため、例えばガラス板、シリコンウエハー、金属等との密着性に優れ、さらに耐熱性、耐湿性、可撓性、機械的強度にも優れている。したがって、半導体素子の接着材料、コーティング材料等に最適である。しかも、上記生成反応を、

【0027】つぎに、実施例について比較例と併せて説明する。

【0028】

【実施例1】温度計、攪拌機、冷却管を取り付けたセパラブルの3つ口フラスコに、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)77.64gと、1,3-ビス(3-アミノプロピル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン2.61gと、N-メチル-2-ピロリドン215.61gを配合し、攪拌溶解させながら40℃で2時間かけて充分反応させた。ついで、これに無水トリメリット酸(TMA)を57.6g添加し、30分間で140℃まで温度を上げてこの状態で6時間反応を続けた。その後、106.1gのN-メチル-2-ピロリドンを加えて温度を50℃まで下げ反応を終了した。得られたポリアミドイミドシロキサン重合体含有溶液の粘度は30℃で30ポイズ、また重合体の分子量Mwはポリスチレン換算で5×10<sup>4</sup>であつた。

【0029】

【実施例2】1,3-ビス(3-アミノプロピル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンの配合量を19.38gに、また無水トリメリット酸の添加量を57.6gに変えた。それ以外は実施例1と同様にしてポリアミドイミドシロキサン重合体含有溶液を作製した。

20 得られたポリアミドイミドシロキサン重合体含有溶液の粘度は30℃で12ポイズ、また重合体の分子量Mwはポリスチレン換算で2.3×10<sup>4</sup>であつた。

【0030】

【実施例3】MDIを4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネートに代え、これを77.13g用いた。それ以外は実施例1と同様にしてポリアミドイミドシロキサン重合体含有溶液を作製した。得られたポリアミドイミドシロキサン重合体含有溶液の粘度は30℃で35ポイズ、また重合体の分子量Mwはポリスチレン換算で4.5×10<sup>4</sup>であつた。

【0031】

【実施例4】MDIを4,4'-ジフェニルスルホンジイソシアネートに代え、これを93.33g用いた。それ以外は実施例1と同様にしてポリアミドイミドシロキサン重合体含有溶液を作製した。得られたポリアミドイミドシロキサン重合体含有溶液の粘度は30℃で41ポイズ、また重合体の分子量Mwはポリスチレン換算で6.3×10<sup>4</sup>であつた。

【0032】

40 【比較例】温度計、攪拌機、冷却管を取り付けたセパラブルの3つ口フラスコに、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート75.0gと、無水トリメリット酸57.6gと、N-メチル-2-ピロリドン215.61gを配合し、攪拌溶解させながら140℃で6時間かけて反応させた。その後、106.1gのN-メチル-2-ピロリドンを加えて温度を50℃まで下げ反応を終了した。得られた溶液の粘度は30℃で22ポイズ、また重合体の分子量Mwはポリスチレン換算で3.7×10<sup>4</sup>であつた。

50 【0033】以上のようにして得られた実施例品である

ポリアミドイミドシロキサン重合体含有溶液および比較例品の溶液を用いて、シリコンウエハーに対する密着性を測定し評価した。その結果を下記の表1に示した。

【0034】なお、上記シリコンウエハーに対する密着性は下記の方法に従って測定評価した。すなわち、上記実施例品および比較例品の各溶液をN-メチル-2-ピロリドンで希釈して濃度20重量%溶液を作製した。この溶液をシリコンウエハー上に流し塗りで塗布し、150℃×15分+250℃×1時間の乾燥条件で乾燥硬化させた。さらに、上記塗布方向と反対方向に溶液を流し塗りで塗布し、同条件で乾燥硬化させた。このようにして得られた試験片を、2atm×121℃×100%RH条件のプレッシャークツカー試験器中に100時間放置した。そして、上記100時間放置前の初期の試験片と100時間放置後の試験片をそれぞれJIS D 0202の碁盤目試験方法（シリコンウエハー上の硬化体層を1mm×1mmに100分割した）に準拠しセロハン粘着テープによるピールテストを行い、剥がれずシリコンウエハー面に残存した部分の数を測定し比較評価した。

【0035】

【表1】

(個)

		ピールテストによる接着性評価	
		初 期	100時間後
実 施 例	1	100	100
	2	100	100
	3	100	100
	4	100	100
比較例		92	0

【0036】上記表1から、比較例品は100時間後で

は全て剥がれてしまつたが、実施例品は初期と100時間後とも全て剥がれずシリコンウエハーと接着している。このことから、実施例品は耐熱性、耐湿性およびシリコンウエハーとの接着性に優れていることがわかる。